

® BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 3106071 A1

Int. Cl. 3:

C07C 121/70

C 08 G 63/62

C 08 G 63/76

C 08 L 89/00

② Aktenzeichen:

P 31 06 071.4

② Anmeldetag:

19. 2. 81

③ Offenlegungstag:

18. 2. 82

④ Unionspriorität: ⑤ ⑥ ⑦

17.03.80 US 131157

⑧ Erfinder:

Ching, Ta-Yen, Schenectady, N.Y., US

⑨ Ansässiger:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

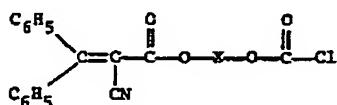
⑩ Vertreter:

Schüller, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000
Frankfurt

⑪ »Chloroformate von Cyanoacrylaten«

Die Erfindung betrifft gewisse Chloroformyloxyalkyl- α -cyano- β -diphenyl-acrylate der nachfolgenden allgemeinen Formel:

(Formel)



in welcher X eine zweiwertige gesättigte Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. Die Verbindungen eignen sich als Kettenabbrecher bei der Herstellung von Polycarbonat-Harzen und verleihen diesen eine verbesserte UV-Stabilität.

(31 06 071 – 18.02.1982)

DE 3106071 A1

DE 3106071 A1

3106071

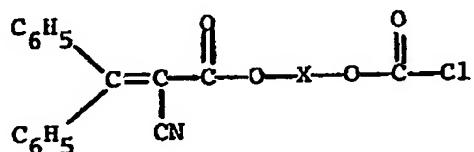
Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 18. Feb. 1981
Kaiserstraße 41 Dr. Sch/Um/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postcheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bonkkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
8597-RD-12432

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

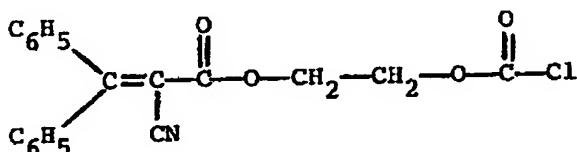
Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel

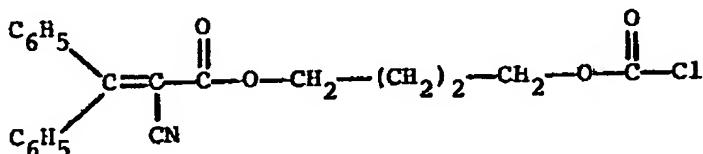


dadurch gekennzeichnet, daß X eine
zweiwertige gesättigte Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlen-
stoffatomen ist.

2. Verbindung der nachfolgenden Formel



3. Verbindung der nachfolgenden Formel

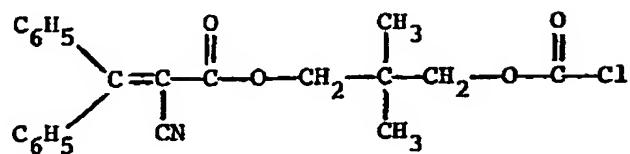


130067/0545

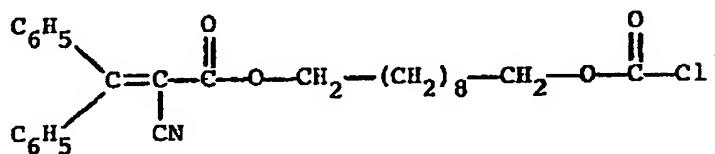
3106071

- 2 -

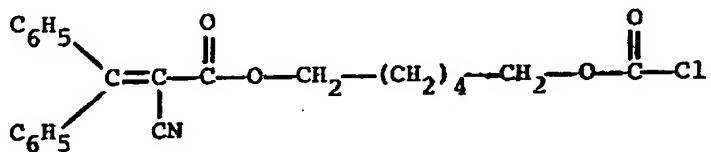
4. Verbindung der nachfolgenden Formel



5. Verbindung der nachfolgenden Formel



6. Verbindung der nachfolgenden Formel



130067/0645

3106071

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

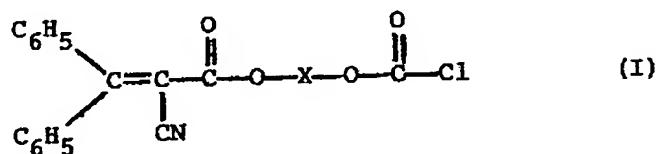
- 3 -

6000 Frankfurt/Main 1, 18. Feb. 1981
Kaiserstraße 41 Dr. Sch/Um/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postcheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
8597-RD-12432

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Chloroformate von Cyanoacrylaten

Die Erfindung betrifft eine gewisse Klasse von Chloroformyl-oxyalkyl- α -cyano- β , β -diphenyl-acrylaten (nachfolgend auch kurz "Cyanochloroformylacrylate" oder auch "Acrylate" genannt). Insbesondere betrifft die Erfindung Verbindungen der nachfolgenden allgemeinen Formel I.



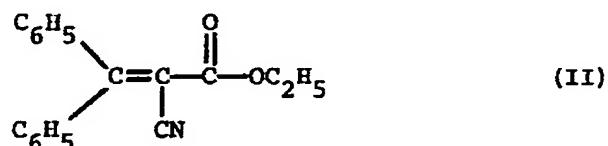
in welcher X eine zweiwertige, gesättigte Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. Unter den zweiwertigen, gesättigten Alkylengruppen, die X bedeuten kann, sind beispielsweise die nachfolgenden Gruppen:
-CH₂-CH₂- , -CH₂-(CH₂)₂-CH₂- , -CH₂-(CH₂)₄-CH₂- ,
-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- , -CH₂-(CH₂)₈-CH₂- , etc.

Diese neuen Verbindungen können zum endständigen Abschließen von Polycarbonat-Harzen (ähnlicherweise wie Phenol oftmals

130067/0545

für den Zweck verwendet wird) eingesetzt werden, um die UV-Stabilität derartiger Harze gegenüber einer Verwendung von Polycarbonat-Harzen mit anderen endständig abschließenden Gruppen allein, oder der Verwendung von anderen UV-Stabilisatoren in Mischung mit dem Polycarbonat-Harz, deutlich zu verbessern.

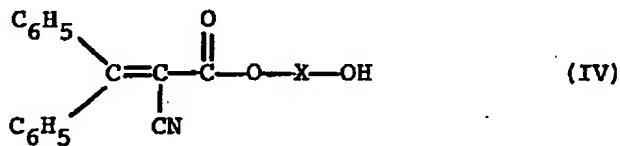
Die Acrylate (auch als "Chloroformate" bezeichnet) der vorliegenden Erfindung können erhalten werden, indem man zunächst eine Verbindung der nachfolgenden Formel II



und Natriummethoxid in Gegenwart eines zweiwertigen Alkohols der allgemeinen Formel III



in welcher X die oben angegebene Bedeutung besitzt, zu der Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel IV



umgesetzt.

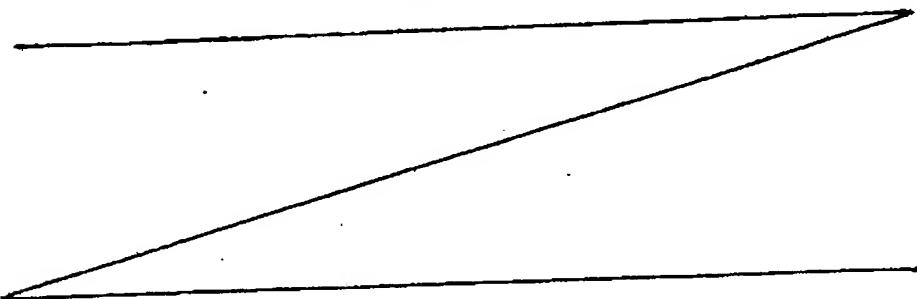
Verbindungen der Formeln II und IV, und Verfahren zur Herstellung derselben sind in den US-PSen 3 180 885 und 3 644 466 beschrieben.

Anschließend wird die Verbindung der allgemeinen Formel IV gemäß der vorliegenden Erfindung mit Phosgen unter Bildung

3106071

- 5 -

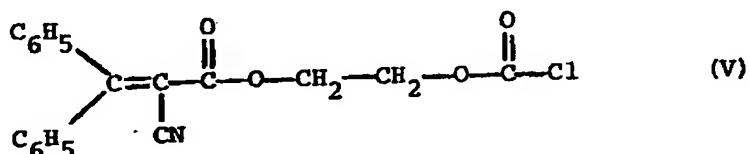
der Verbindungen der allgemeinen Formel I behandelt.



Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen diese jedoch nicht beschränken.

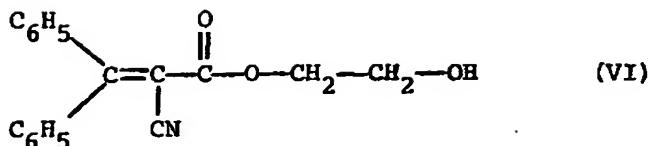
B e i s p i e l 1

Dieses Beispiel erläutert die Herstellung des Acrylates der nachstehenden Formel V



Genauer gesagt wurden 0,35 Mol des Cyanoacrylats der Formel II, 1,0 Mol Äthylenglykol und eine katalytische Menge (etwa 0,1 g) Natriummethoxid 30 Minuten lang unter Rückfluß in 200 ml trockenem Toluol erhitzt. Nach azeotroper Entfernung von Äthanol wurde die Lösung mit wässriger 5%iger HCl, anschließend mit wässrigem 5%igen Natriumbicarbonat, und anschließend mit Wasser, gewaschen. Der erhaltene organische Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend filtriert und dann das Lösungsmittel abgedampft. Man erhielt in quantitativer Ausbeute die Verbindung der nachstehenden Formel VI

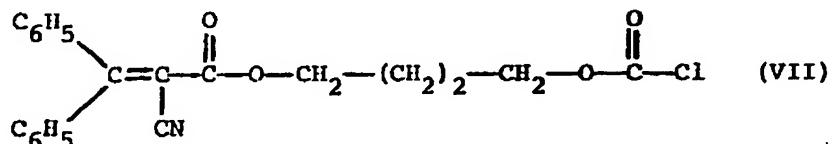
130067/0645



Die Identität dieser Verbindung mit der angegebenen Formel wurde durch NMR- und Infrarot-Analyse bewiesen. Das Acrylat der Formel V wurde erhalten, indem man zunächst eine Lösung von 1 Mol Phosgen in Methylenchlorid durch Einleiten des Phosgents in das Methylenchlorid bei 0°C herstellte. Zu dieser Lösung wurde eine Methylenchlorid-Lösung, die 0,3 Mol der Verbindung der Formel VI enthielt, tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde allmählich während 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei während des ganzen Zeitraums weitergerührt wurde, und ein Überschuß an Phosgen mittels Durchleiten von Stickstoff durch die Lösung entfernt. Das anschließende Abdampfen des Methylenchlorids lieferte in quantitativer Ausbeute das Acrylat der Formel V, dessen Konstitution durch NMR- und Infrarot-Analysen bewiesen wurde.

B e i s p i e l 2

Das Acrylat der nachstehenden Formel VII

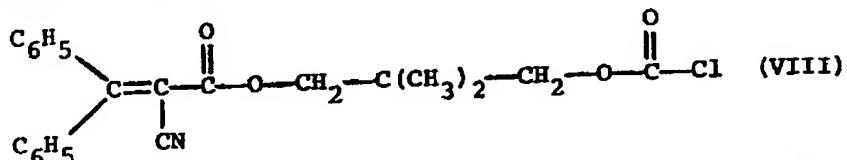


wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß 1,4-Butandiol anstelle des in Beispiel 1 eingesetzten Äthylenglykols verwendet wurde. Auch hier wurde die Konstitution des Acrylates der Formel VII mit Hilfe der NMR- und Infrarot-Analysen bewiesen.

- 7 -

Beispiel 3

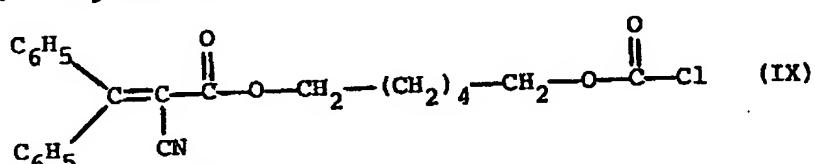
Bei Verwendung der gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von Neopentylglykol anstelle von Äthylenglykol, wurde die Verbindung der Formel VIII



erhalten. Die Konstitution dieses Acrylates wurde durch NMR- und Infrarot-Analysen sichergestellt. Die unmittelbare Vorstufe dieser Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 67° bis 69°C.

Beispiel 4

Die Verbindung der nachstehenden Formel IX



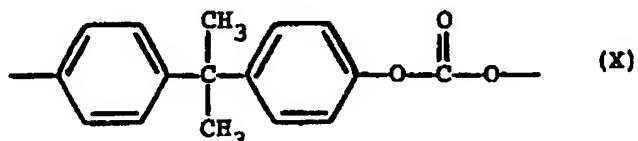
wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von Äthylenglykol 1,6-Hexandiol eingesetzt wurde. Die Konstitution der Verbindung der Formel IX wurde mittels NMR- und Infrarot-Analysen sichergestellt.

Alle Acrylate der Beispiele 1 bis 4 waren viskose Flüssigkeiten.

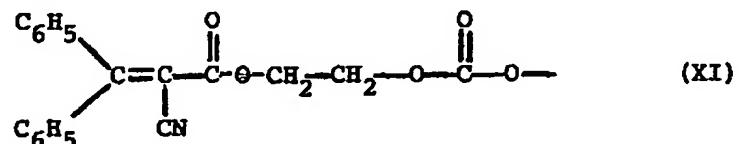
Beispiel 5

Das Acrylat der Formel V wurde in der folgenden Weise zum Kettenabbrechen eines Polycarbonat-Harzes eingesetzt. Das Acrylat wurde zu Bisphenol-A und Natriumhydroxid in Gegenwart

eines tertiären Amins in der Weise zugegeben, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Polycarbonat-Harzen (vgl. US-PS 4 180 651) angewandt wird. Dann wurde durch die Mischung, die in Methylenechlorid gelöst war, Phosgen durchgeleitet, bis die Carbonatisierung unter Bildung eines homopolymeren Polycarbonat-Harzes beendet war, das aus wiederkehrenden Einheiten der nachstehenden Formel X



bestand, worin die Endgruppen der Polycarbonatkette die Gruppierung XI



enthielten. Ein Vergleich der UV-Stabilität dieses besonderen, endständig abgebrochenen Polycarbonat-Harzes mit der eines Polycarbonat-Harzes, das mit einer üblichen endständig abschließenden Verbindung, nämlich Phenol, endständig abgeschlossen war und einem ähnlichen mit Phenol endständig abgeschlossenen Polycarbonat-Harz, das jedoch zusätzlich noch 0,3 Gewichtsprozent eines wohlbekannten UV-Stabilisators (Cyasorb 5411) enthielt, zeigte, daß das mit dem Acrylat der allgemeinen Formel IV endständig abgebrochene Polycarbonat nach drei Wochen eine viel bessere Beständigkeit gegen UV-Licht, und zwar um einen Faktor im Bereich von 3 bis 4, als die anderen zwei Polycarbonat-Harz-Zubereitungen hatte.
